

RECHARGEABLE BATTERY

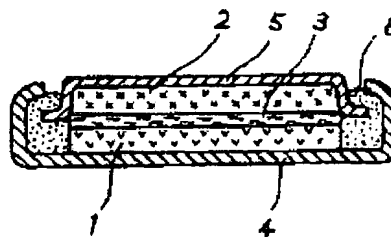
Patent number: JP60182670
Publication date: 1985-09-18
Inventor: MATSUMURA TERUICHIROU; TSUKAMOTO JIYUN;
KASHIWARA SHIN; SAITOU SATORU
Applicant: TORAY INDUSTRIES; JAPAN STORAGE BATTERY
CO LTD
Classification:
- international: **H01M4/58; H01M4/96; H01M10/40; H01M4/58;
H01M4/96; H01M10/36; (IPC1-7): H01M10/40**
- european: H01M4/58E; H01M4/96; H01M10/40
Application number: JP19840038163 19840228
Priority number(s): JP19840038163 19840228

Report a data error here

Abstract of JP60182670

PURPOSE: To obtain a high performance secondary battery having high discharge voltage by using electrolyte comprising organic solvent and solute and using specific carbon material having different property in a positive electrode and a negative electrode.

CONSTITUTION: Activated carbon or activated carbon fiber is used in a positive electrode 2 and graphite or graphitized carbon fiber is used in a negative electrode 1, and electrolyte comprising organic solvent and solute is used. As the activated carbon material, for example, coconut shell activated carbon having a surface area of $500-1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ or activated carbon fiber having a surface area of $300-3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ is used. As graphite material for the negative electrode, highly graphitized material such as graphite powder or graphitized carbon fiber is preferable, especially cloth or felt having large surface area comprising highly graphitized carbon fiber is preferable in terms of electrode production. As solute of the electrolyte, LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 having Li^{+} is preferable.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-182670

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月18日

H 01 M 10/40

8424-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 充放電可能な電池

⑯ 特 願 昭59-38163

⑰ 出 願 昭59(1984)2月28日

⑱ 発 明 者 松 村 輝 一 郎

大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑱ 発 明 者 塚 本 遵

大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑱ 発 明 者 柏 原 伸

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑱ 発 明 者 斉 藤 哲

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑲ 出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

⑲ 出 願 人 日本電池株式会社

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 彬

明 細 書

1. 発明の名称

充放電可能な電池

2. 特許請求の範囲

1. 正極に活性炭あるいは活性炭素繊維を、負極に黒鉛あるいは黒鉛化炭素繊維をそれぞれ用い、電解液が有機溶媒と溶質からなることを特徴とする充放電可能な電池。

3. 発明の詳細な説明

本発明は有機溶媒と溶質からなる電解液を用い、正極と負極とで物性の異なる炭素材料を用いることにより、すなわち、正極に活性炭あるいは活性炭素繊維（以下両者を総称して活性炭材料ともいう）を用い、負極に黒鉛あるいは黒鉛化炭素繊維（以下両者を総称して黒鉛材料ともいう）を用いることにより、放電電圧の高い高性能な充放電可能な電池を提供するものである。

従来、電極に炭素材料を用いる電池としては、正極に黒鉛（グラファイトともいう）を用い、負極に金属リチウムを用いるものがあったが、電圧

があまりに高いため電解液の溶媒の分解が起ること、充放電のクーロン効率が低いこと、自己放電が大きいことなどの欠点があった。また別に正極、負極ともに活性炭あるいは活性炭素繊維を用いる電池も提案されているが、これは電圧が約2Vと低いこと、及び充放電のクーロン効率が低いことなどの欠点があった（公開特許公報昭58-35881）。

本発明は活性炭材料に代えて黒鉛材料を負極に用いることにより、活性炭材料に比べ著しく卑な電位で安定した放電電圧を示すことを見出したことに基づくものであって、従来の炭素材料を電極とする電池の欠点を除去するものである。黒鉛材料を負極に用いると、卑な電圧で安定した放電電圧を示す以外に、充放電におけるクーロン効率が高い長所がある。

一般に黒鉛材料は六員環網状平面の炭素層が平行に積み重なった層状構造をもち、この層間に充放電により電解液中のイオンが入ったり、出たりすることが出来る。層間にイオンが入る過程をドープ、層間からイオンが出る過程をアンドープと

呼んでいる。

活性炭材料より黒鉛材料の方が負極として卑な電位を示す理由は、黒鉛材料では陽イオンのドーピングが起って層間化合物が出来るとのに対し、活性炭材料では層状構造を持たないため、陽イオンのドーピングが起らず電解液相に電気二重層を形成するにとどまるためと推測される。

また、黒鉛材料を正極として用いた場合、負極として用いる場合と異なってクーロン効率が低いのは、陰イオンのドーピングが起りにくく、副反応が起るためと推測される。黒鉛材料は正極としては性能が悪く、負極として用いるとすばらしい性能を発揮するのである。

本発明は正極として活性炭材料を、負極に黒鉛材料を用い、有機溶媒と溶質からなる電解液を用いるものであるが、本発明に用いる活性炭材料としては $500 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積をもつヤシガラ活性炭、表面積が $300 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭繊維等がある。活性炭繊維はセルロース系繊維等の繊維を焼成賦活することによって得られる。

ークは減少し、 1580 cm^{-1} 付近のピークは増大する。したがって、 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1350 cm^{-1} のピーク強度の比率は、炭素体の黒鉛化度を示す指標と考えることができ、この比率が小さいほど黒鉛化度は高いと言える (F. Tuinstra, J. L. Koenig, J. Chem. Phys. 53, 1126 (1970))。

本発明で負極として用いられる高黒鉛化炭素体とは、ラマンスペクトルにおける上述のピーク比率が 0.4 以下のものである。例えば、活性炭ではこのピーク比率は約 1 程度であり、本発明の負極には不適であるが、ポリアクリロニトリル繊維を高黒鉛化したものはピーク比率が 0.25 以下と小さく、本発明の高黒鉛化炭素体にあたり、本発明の負極材としての使用が可能である。

黒鉛化炭素繊維の場合、単繊維以外にクロス、フェルト、織物などの形状で得られるので、電極製造が簡単かつ容易なる利点がある。

本発明において用いる電解液の溶媒としては有機溶媒が分解電圧が高く望ましい。有機溶媒とし

て活性炭繊維の場合単繊維以外にクロス、フェルト、織物などの形状で得られるので、電極製造が簡単かつ容易になる利点がある。

本発明における負極に用いられる黒鉛化材料としては、黒鉛粉末、黒鉛化炭素繊維等の高黒鉛化炭素体が好ましいが、高黒鉛化炭素繊維によるクロス、フェルト、織物等の形状を有する構造体のような比表面積が大きく電極製造の簡単な材料が好ましく用いられる。高黒鉛化繊維としては、ポリアクリロニトリル系繊維、レーヨン系繊維、ビッチ系繊維、リグニンポパール系繊維、芳香族ポリマー繊維、縮合ポリマー繊維等、高温焼成により高黒鉛化度が可能ならばいずれでも本発明に使用できる。

本発明においていう高黒鉛化炭素体とは、以下のようなものである。一般に炭素体はアルゴンイオンレーザー光 (5145 Å) によるラマンスペクトルにおいて、 1350 cm^{-1} 付近と 1580 cm^{-1} 付近とに特徴的なラマンピークが現われる。炭素体における黒鉛化の進行に伴って 1350 cm^{-1} 付近のビ

て一般の電池に用いるものでよく、プロピレンカーボネイト、テトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタンあるいはこれらの混合溶媒などがある。これら有機溶媒に溶解さす溶質としては陽イオンが Li^+ 、 Na^+ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+$ となり、陰イオンが ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- となる LiClO_4 、 LiBF_4 、 NaClO_4 、 $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ などの無機塩がある。中でも陽イオンが Li^+ である LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 などが望ましい。

本発明においては電池の両極に炭素材料を使用するために種々の利点が生じる。すなわち炭素材料はそれ自体高電導性であるので集電体が不要でありまた化学的に安定であるなど電極材料として有利である。

つぎに本発明の実施例につき説明する。

第1図は本発明の一実施例を示す電池断面図であり、(1)は負極で黒鉛化炭素繊維からなるクロスである。(2)は正極で活性炭繊維からなるクロスである。(3)はポリプロピレンの不織

布からなるセパレータである。(4)はニッケルからなる電池ケースで負極端子を兼ねる。(5)はニッケルからなる電池カバーで正極端子を兼ねる。(6)はポリプロピレンからなるパッキングで、電池ケース(4)と電池カバー(5)とを電気的に絶縁し、かつ両者間を気密に封口している。セパレータには電解液として1:0.01/2の過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネイト溶液をしみこませている。正極は直径25mmで厚み0.5mmの活性炭素繊維クロスを2枚重ねた。負極は直径25mmで厚み0.25mmの黒鉛化炭素繊維クロスを2枚重ねた。

この負極に用いた黒鉛化炭素繊維は、ポリアクリロニトリルを主成分とする繊維を耐炭化処理した後3000℃で1時間熱処理することによって得られた。この繊維の黒鉛化度をみるため、アルゴンイオンレーザー(5145Å)によるラマンスペクトルを測定した結果を第2(a)図に示す。1580 cm^{-1} のピーク強度に対する1350 cm^{-1} のピーク強度比は約0.2であり、したがって、この負極材料

は高い黒鉛化度をもつものと言える。一方、正極に用いた活性炭素繊維のラマンスペクトルは第2(b)図のようになり、1350 cm^{-1} 付近のピークが大きく、強度比は1に近い、すなわち非晶質炭素体であることがわかる。

本発明になる電池をA、従来の正・負極に活性炭材料を用いる電池をBとし、室温で10mAで充放電をおこなったときの特性を第3図に示す。本発明になる電池Aの開路電圧は3.8Vに対し、電池Bの開路電圧は2.0Vであって、電池Aの方が1.8Vも電圧が高い。また充放電におけるクーロン効率を比較すると電池Aが98%であったのに対し電池Bは90%であった。

電池Aと電池Bとの違いは負極にもとづくものであるが、両者の負極の電圧特性をリチウム照合電極を基準にして測定したものを第4図に示す。充電において電池Aの負極では黒鉛材料に電解液中の Li^+ イオンがドーブされ、このイオンが黒鉛材料の層間に入って安定な層間化合物を形成し、放電において Li^+ イオンがアンドーブされて電解

液にもどるのに対し、電池Bの負極では電解液中の Li^+ イオンがドーブされることはなく電解液の負極界面にとどまるため電位が異となるものと推測される。

なお、本発明は充放電可能な電池のみならず容量の大きいコンデンサーとしても利用することが可能である。

本発明は上述したごとく正極に活性炭材料を、負極に黒鉛材料を用いることにより電圧が高く、充放電のクーロン効率の高い、すぐれた電池を可能にするものである。

4. 図面の簡単な説明

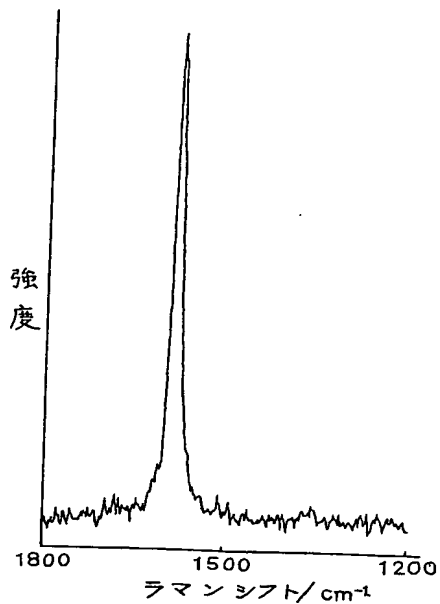
第1図は本発明の一実施例を示す電池断面図である。第2(a)図は負極に用いる黒鉛化炭素繊維のラマンスペクトル図であり、第2(b)図は正極に用いる活性炭素繊維のラマンスペクトル図である。第3図は本発明になる電池Aと従来の電池Bとの充放電曲線を示した図である。第4図は本発明になる電池Aと従来の電池Bとの負極の充放電曲線を示した図である。

1…負極、2…正極、3…セパレータ

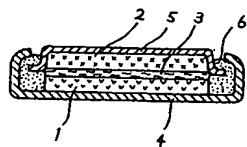
代理人 弁理士 鈴木 格



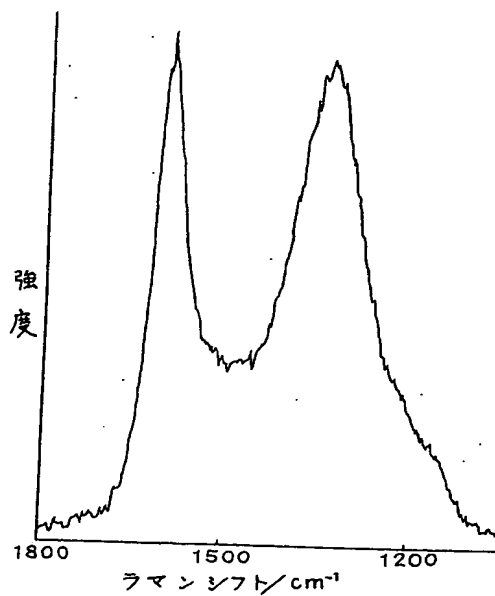
第 2 (a) 図



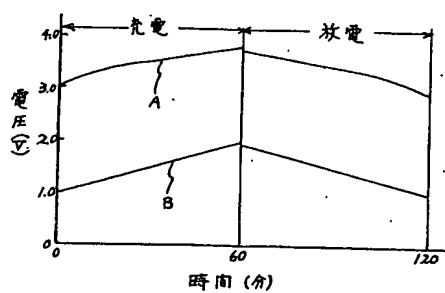
第 1 図



第 2 (b) 図



第 3 図



第 4 図

